

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

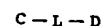
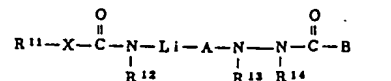
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(11) 62-280734 (A) (43) 5.12.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-124831 (22) 30.5.1986
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) NOBUAKI INOUE(2)
 (51) Int. Cl. G03C1/06

PURPOSE: To obtain the titled material capable of obtaining photographic characteristics of high sensitivity and contrast having $>10 \gamma$ value by incorporating a specific hydrazine derivative and at least one of specific compds. to an emulsion layer or another constituting layer (a hydrophilic colloid layer), in using a stable developer.

CONSTITUTION: The emulsion layer or the another constituting layer contains the hydrazine derivative shown by formula I, and at least one of the compd. which has the silver halide absorbing group shown by formula II as well as an acidic group, and does not substantially have the max. absorption at the visible range. In formula I, R^{11} is $\leq 30C$ an org. group, X is $-NR^{15}$ or O, L is a divalent org. binding group, A is a substd. or an unsubstd. phenylene or naphthylene group, B is hydrogen atom, an aliphatic or an aromatic group, R^{12} and R^{13} are each hydrogen atom or an aliphatic group, R^{13} and R^{14} are each hydrogen atom or one of which is hydrogen atom, another of which is an alkylsulfonyl, an arylsulfonyl or an acyl group, (i) is 0 or 1.



in the formula, C is a group capable of promoting an absorption to silver halide, D is an acidic group, L is a divalent binding group

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL CAPABLE OF FORMING STABLE IMAGE

(11) 62-280735 (A) (43) 5.12.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-124490 (22) 29.5.1986
 (71) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (72) EIICHI UEDA(4)
 (51) Int. Cl. G03C1/30, G03C7/26

PURPOSE: To obtain the titled material capable of forming a stable image, even in case of changing a developing period by hardening at least one layer selected among each of blue, green and red photosensitive emulsion layers having a high sensitivity in the presence of a polymer hardener.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least two layers of each of the red, the green and the blue silver halide photosensitive emulsion layers having different sensitivities respectively. At least one of the silver halide emulsion layer selected from each of the red, the green and the blue silver halide photosensitive emulsion layers which have the high sensitivity among each of said three silver halide photosensitive emulsion layers is hardened in the presence of the polymer hardener, respectively.

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(11) 62-280736 (A) (43) 5.12.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-124319 (22) 29.5.1986
 (71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) YASUAKI YOKOYAMA(2)
 (51) Int. Cl. G03C1/71, C08K5/28, C08L79/08, G03F7/08, H05K3/06, H05K3/28, H05K3/46

PURPOSE: To obtain the titled composition capable of forming a polyimide cured film having excellent heat-resisting and solvent-resisting properties by radiating the titled composition by comprising the composition of a solution which dissolves a specific polyimide and an aromatic bisazide compd. in a solvent so as to contain $\geq 95\text{wt}\%$ the total of the specific polyimide and the aromatic bisazide compd. on the weight basis of the solid contg. in said solution.

CONSTITUTION: The titled composition is composed of the solution which dissolves the polyimide and the aromatic bisazide compd. in the solvent. Said polyimide and the aromatic bisazide compd. are obtd. by reacting an aliphatic tetracarboxylic acid or its anhydride and a diamine compd. or a diisocyanate compd. And, said solution contains $\geq 95\text{wt}\%$ the total of the polyimide and the aromatic bisazide compd. on the weight basis of the solid contd. in the solution. Thus, the titled composition capable of forming the polyimide cured film having excellent heat-resisting and solvent-resisting properties by radiating the radiation such as a visible ray is obtd.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-280736

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月5日

G 03 C 1/71
C 08 K 5/28
C 08 L 79/08
G 03 C 1/71
G 03 F 7/08
H 05 K 3/06
3/28
3/46

3 1 1
C A F
L R B
3 2 1
1 0 4

7267-2H
A-2102-4J
7267-2H
6679-5F
D-6736-5F
T-7342-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 感放射線性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-124319

⑰ 出 願 昭61(1986)5月29日

⑱ 発 明 者 横 山 泰 明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑲ 発 明 者 後 藤 幸 平 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑳ 発 明 者 池 田 弘 治 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉒ 代 理 人 弁理士 中居 雄三

明 細 書

(従来技術)

1. 発明の名称

感放射線性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 脂肪族テトラカルボン酸またはその無水物とジアミン化合物またはジイソシアネート化合物とから得られるポリイミドおよび(B)芳香族ビスアジド化合物を溶媒に溶解してなる溶液からなり、該溶液中の固形分の95重量%以上が前記(A)ポリイミドおよび(B)芳香族ビスアジド化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感放射線性樹脂組成物、詳しくは可視光、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、プロトンビームなどの放射線の照射によって硬化し、その後の熱処理工程を必要とすることなく耐熱性に優れたポリイミド硬化膜を形成するポリイミド系感放射線性樹脂組成物に関する。

ポリイミドが耐熱性に優れていることはよく知られていることである。従来から、このポリイミドの優れた耐熱性に着目し、感光性を有し、加熱処理によってポリイミドを形成する組成物、例えばホトレジストとして好適な感光性樹脂組成物を得る研究がなされてきた。このような感光性樹脂組成物としては、脂肪族テトラカルボン酸とジアミンとから得られる酸価残存率40%以下のポリイミド前駆体に重合性不飽和化合物と光重合開始剤を配合した感光性樹脂組成物(特開昭59-68331号公報)、脂肪族テトラカルボン酸とジアミンとから得られる酸価残存率40-5%のポリイミド前駆体に重合性不飽和結合を有するエポキシ化合物を付加させて得られる、重合性不飽和結合を有するポリイミド前駆体に光重合開始剤および場合により重合性不飽和化合物を配合した感光性樹脂組成物(特開昭59-68332号公報)などが知られている。しかし、前記感光性樹脂組成物を用いて得られる硬化膜はボイドが生じたり、

あるいは硬化膜中にイミド化で生成する低分子化合物が残存したりして、硬化膜の耐熱性、解像度などが低下するなどの問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記問題点を解決し、従来の感光性樹脂組成物におけるように塗膜形成後に高温処理してイミド化を起こす必要のない、可視光などの放射線の照射のみによって硬化することにより耐熱性、耐溶剤性などに優れたポリイミド硬化膜を形成し、しかもレジストとして使用した場合に優れた解像度を有し、保存安定性などに優れた感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は(A)脂肪族テトラカルボン酸またはその無水物とジアミン化合物またはジイソシアネート化合物とから得られるポリイミドおよび(B)芳香族ビスアジド化合物を溶媒に溶解してなる溶液からなり、該溶液中の固形分の95重量%以上が前記(A)ポリイミドおよび(B)芳香族ビス

アジド化合物であることを特徴とする感光性樹脂組成物を提供するものである。

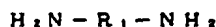
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる脂肪族テトラカルボン酸またはその無水物(以下、(a)成分と総称する)としては、例えばエチレンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 1, 2, 2-シクロプロパンテトラカルボン酸、1, 1, 2, 3-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、メチルーシクロヘキセンテトラカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-テトラカルボン酸、5-[2, 5-ジオキソテトラヒドロフル]ー3-メチルーシクロヘキセンジカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボ

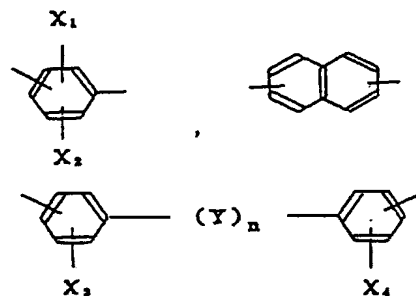
ン酸などの鎖状もしくは環状脂肪族テトラカルボン酸およびこれらの無水物を挙げることができるが環状脂肪族テトラカルボン酸が好ましい。

上記の脂肪族テトラカルボン酸またはその無水物は単独でまたは2種以上併用して使用することができる。また上記のうちでは無水物が好ましく、特に、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

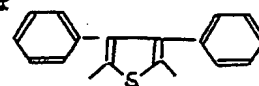
本発明に用いられるジアミン化合物としては、例えば下記一般式



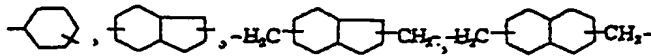
(式中、 R_1 は2価の炭化水素基であり、該炭化水素はケイ素原子、酸素原子および/またはイオウ原子を含んでいてもよい)で示される化合物を挙げることができる。上記一般式における R_1 の好ましい例としては、下記一般式



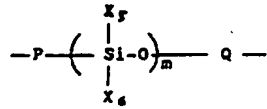
(式中、 X_1 , X_2 , X_3 および X_4 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子またはメチル基であり、 Y は $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-O-$, $-S-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-SO_2-$, $-CONH-$ または



であり、 n は0または1である)で示される芳香族炭化水素基またはイオウ含有炭化水素基、 $-(CH_2)_n-$ (ここで n は2-9の整数である)。



で示される炭素数6-13程度の脂肪族炭化水素基および次の一般式



(式中、 X_F および X_G は、同一でも異なっているもよく、水素原子、メチル基またはフェニル基であり、 P および Q は、同一でも異なっているもよく、 $-C_nH_{2n}-$ (ここで n は1-20の整数である)で示されるアルキレン基であり、 m は0または1以上の整数を示す)で表されるシロキサン含有基を挙げることができる。特に、感放射線性樹脂組成物を硬化して得られるポリイミド硬化膜の耐熱性を更に向上させるためには、 R_1 が芳香族

クロベンタジフェニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0^{1,2}]ウンデシレンジメチルジアミン、ジ(β -アミノエトキシ)フェニルメチルシラン、ジ(β -アミノエトキシ)ジメチルシラン、ジ(β -アミノプロポキシ)ジメチルシラン、ジ(β -アミノプロポキシ)ジフェニルシランなどを、好ましくはパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどを挙げることができる。これらジアミン化合物は単独でまたは混合して使用することができる。

本発明で用いられるジイソシアネート化合物としては、下記一般式



(式中、 R_2 は2箇の炭化水素基を示す)で表されるジイソシアネート化合物を挙げることができる。

上記ジイソシアネート化合物の具体例としては、

基であることが好ましい。

上記ジアミン化合物の具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、2,2-ジ(p -アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、テトラヒドロジシ

ヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネートのような脂環式ジイソシアネート、およびジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタン- p , p' -ジイソシアネート、2,2-ジフェニルプロパン- p , p' -ジイソシアネート、2,2-ジフェニル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン- p , p' -ジイソシアネート、2,2-ジフェニルブタン- p , p' -ジイソシアネート、ジフェニルジクロロメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルフルオロメタン-4,4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4,4'-ジイソシアネート、 N -フェニル安息香酸アミド-4,4'-ジイソシアネートなどのような芳香族ジイソシアネートを挙げることができる。上記一般式の R_2 の好ましい例としては、

上記ジアミン化合物の一般式のR₁として挙げたと同じ芳香族炭化水素基を挙げることができ、具体例としては、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネートおよびジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネートを、特に好ましくはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートなどを挙げることができる。これらジイソシアネート化合物は単独でまたは混合して使用することができる。

なお、以下、上記ジアミン化合物とジイソシアネート化合物とを(b)成分と総称する。

本発明で使用するポリイミドは上記(a)成分と(b)成分とを従来公知の方法にて反応させて直接またはポリアミック酸を経由して調製することができる。この反応においては、溶媒としてポリイミドの分子量を高めるために上記(a)成分および(b)成分のいずれをも溶解する溶媒を使用することが好ましく、その具体例としては、ア

ーブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系双極子極性溶媒を挙げることができる。その他、一般的に使用されるアルコール類、フェノール類、ケトン類、エーテル類などのような有機溶媒、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、フェノール、クレゾール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなども使用することができる。これらの溶媒の使用量は、通常、(a)成分および(b)成分の総量の0.5-20重量倍である。

(a)成分と(b)成分との使用割合は等モルが好ましいが、本発明の目的が達成できるかぎり若干の過不足があってもよい。高分子量のポリイミドを得るためには、通常、(a)成分1モルに

対して(b)成分を0.7-1.3モル程度使用する。また、ポリイミドの分子量を調節するため、ジカルボン酸またはその無水物、例えばフタル酸、マレイン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸などを使用することができる。これらジカルボン酸またはその無水物の使用量は、テトラカルボン酸成分1モルに対して0.3モル以下が好ましい。

上記ポリイミドの生成反応には、イミド化に一般に用いられるイミド化触媒および脱水剤を使用することができる。イミド化触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン、ルチジン、コリジン、トリフェニルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタンなどのようなアミン類を、また脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水安息香酸などの酸無水物を挙げることができる。

イミド化反応温度は、(a)成分および(b)成分の組合せによって異なるが、通常0-300℃であり、好ましくは0-180℃の範囲である。

本発明に使用するポリイミドの固有粘度は、通

常、0.1-5 (η_{sp}/c、ジメチルホルムアミド中、温度30℃)、好ましくは0.2-2 (η_{sp}/c、ジメチルホルムアミド中、温度30℃)である。

本発明に用いるポリイミドは、実質的にイミド化が完了したポリイミドを意味するが、その効果を損なわない範囲内においてイミドの前駆体であるアミック酸精造を含んでいてもよい。例えば、本発明の感放射線性樹脂組成物を、特に高い耐熱性の要求される用途に使用する場合には100%イミド化されたポリイミドを使用するのが好ましいが、使用する基板との密着性を高めるなどの目的で部分的にアミック酸精造を有するポリイミドも使用することができる。イミド化以前の系内の(a)成分の酸価(酸価は試料1g当りのカルボキシル基のmg当量で示す)を100%としてイミド化反応後のカルボキシル基の残存割合を示す酸価残存率で表示した場合、本発明に用いるポリイミドの酸価残存率は、好ましくは約5%以下である。

上記のようにして得られたポリイミドは、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、水などの溶媒中に沈澱させて精製することができる。通常は、製したのち、使用目的に適した溶媒に再溶解して用いるが、用途によっては反応溶液をそのまま使用することができる。このポリイミドの再溶解には、先に挙げたイミド化反応に使用する溶媒を使用することができる。

本発明は芳香族ビスアジド化合物が、放射線の照射によって上記のポリイミドを架橋させることができることを見出したものである。これら芳香族ビスアジド化合物の例としては、4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスホン酸ナトリウム、1,5-ジアジドナフタレン、1,5-ジアジドナフタレン-3,7-ジスホン酸ナトリウム、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドフェニルメタン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドベンジルアセトン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、

2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、6-アジド-2-(4'-アジドスチリル)ベンズイミダゾール、2,6-ジ(4'-アジドベンジル)シクロペンタノン、4,4'-ジアジドビフェニル、3,3'-ジアジドビフェニル、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、3,3'-ジアジドジフェニルメタン、4,4'-ジアジドジフェニルエタン、3,3'-ジアジドジフェニルエタン、4,4'-ジアジドジフェニルエーテル、3,3'-ジアジドジフェニルエーテル、4,4'-ジアジドジフェニルスルフィド、3,3'-ジアジドジフェニルスルフィド、4,4'-ジアジドジフェニルスルフォン、3,3'-ジアジドジフェニルスルフォンなどを挙げることができる。

上記芳香族ビスアジド化合物は単独でまたは二種以上混合して使用してもよい。

上記芳香族ビスアジド化合物の使用量は、ポリイミド100重量部に対して好ましくは0.05-30重量部、特に好ましくは0.5-25重量

部である。

本発明の感放射線性樹脂組成物は上記ポリイミド樹脂と芳香族ビスアジド化合物とから本質的になるものであるが、必要に応じて適当な添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、酸化防止剤、例えばヒドロキノン、p-メトキシフェノール、p-トールカルカテコール、2,6-ジ-トール-4-クレゾール、β-ナフトール、ピロガロールなどの芳香族ヒドロキシ化合物、ベンゾキノン、p-トルキノンなどのキノン類、ナフチルアミン、p-トルイジン、フェノチアジンなどのアミン類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩およびアンモニウム塩、ならびにニトロベンゼンを挙げることができる。これら添加剤の使用量は、感放射線性樹脂組成物の固形分全重量の約5重量%未満である。5重量%以上であると、硬化膜の耐熱性が低下しやすい。本発明の感放射線性樹脂組成物の粘度は通常10-5,000cps、好ましくは50-10,000cpsであり、また固形分濃度は通常0.5

-30重量%、好ましくは5-20重量%である。

本発明の感放射線性樹脂組成物を、例えばレジストとして使用する場合、先ず上記ポリイミド樹脂と芳香族ビスアジド化合物とを適当な有機溶媒、例えば前記ポリイミドの製法において(a)成分および(b)成分を溶解した溶剤に溶解する。次に、この溶液を、例えば半導体用シリコンウェハ、ガラス板、アルミニウム板、セラミック板、バイメタル板、プリント回路基板などの基板、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ナイロンなどのフィルム、紙、布、繊維、金属、セラミックス、陶器などの表面にスピンコート、スプレイ、ディッピングなどの方法によって塗布し、80-200℃の温度にて乾燥し、塗膜中の溶剤を除去し均一な膜厚0.01-50μmの感放射線性樹脂組成物被膜を形成する。なお、この膜基体との接着性を向上させるために、シランカップリング剤などのカップリング剤で基体表面を前処理するか、またはカップリング剤を予め上記感放射線性樹脂組成

物に添加して使用することもできる。次いで、得られた感放射線性樹脂組成物の塗膜に部分的に放射線を照射したのち、現像液によって現像して照射部分を残して非照射部分を除去し目的の露像パターンを形成する。上記現像液としては、上記したポリイミドと芳香族ビスアジド化合物両者の溶媒、例えば γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどを単独でまたは2種以上混合して使用することができる。さらに、これら溶媒にメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、エチルセルブアセテートなどのエステル類などの溶媒を混合して使用することもできる。現像後、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジオキサ

ン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、エチルセルソルブアセテートなどのエステル類、あるいは水のような溶媒でリンスした後溶媒を除くために80-200℃で加熱乾燥する。リンスに用いる溶媒は、上記の溶媒の他に γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、m-クレゾール、p-クロロフェノールを少量、例えばリンス液の40重量%以下、好ましくは20重量%以下含有することができる。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物11.28g(0.0503モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01g(0.05モル)を355.5gのジメチル

ホルムアミド中に溶解させ室温で20時間反応した。さらに、ピリジン19.89g(0.25モル)と無水酢酸15.41g(0.15モル)を、ピリジン、無水酢酸の順に滴下した(滴下時間15分)。反応温度を室温から130℃に昇温し、ピリジンおよび無水酢酸の滴下時間を含め合計4時間反応させた。溶液の温度を室温に戻した後、3Lのメタノール中へ反応溶液をゆっくりと注ぎ、ポリマーを沈澱させた。沈澱したポリマーをメタノールで十分に洗浄し、1mmHgの減圧下、80℃で真空乾燥した。

得られたポリマーのIRスペクトルを測定したところ、 1710 cm^{-1} 、 1980 cm^{-1} および 1370 cm^{-1} にイミドカルボニル基に基づく吸収がみられ、カルボキシル基による吸収が認められなかったためポリイミドが生成していること、さらにそのイミド化率は98%以上であることがわかった。

なお、イミド化率は、(a)成分とジアミン化合物からえられるポリアミック酸のIRスペクトルにおけるカルボキシル基の吸光度を測定し、イミド化率を求めるべきポリイミドのカルボキシル基の吸光度をポリアミック酸の場合と同様にして同モル濃度で測定し、これによりイミド化率を算出して求めたものである。

得られたポリイミド($\eta_{sp}/c = 1.026\text{ dl/g}$, $C = 0.5\text{ g/100 ml}$ 、ジメチルホルムアミド中、温度30℃)のジメチルホルムアミド溶液(ポリイミド濃度12重量%)に、ポリイミド100重量部に対して5重量部の2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンを添加し、溶解させて本発明の感放射線性樹脂組成物の溶液を調製した。

この溶液をガラス基板上にスピンコーティング法により塗布した後、130℃で15分間熱風乾燥させ、厚み5 μm の均一なレジスト塗膜を形成した。解像力測定用マスクを介して高圧水銀灯(オーク製作所製)により、露光量 100 mJ/cm^2 の光エネルギーで塗膜を照射した後、N,N-ジメチルアセトアミドで30秒間現像し、ジオキ

ン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、エチルセルソルブアセテートなどのエステル類、あるいは水のような溶媒でリンスした後溶媒を除くために80-200℃で加熱乾燥する。リンスに用いる溶媒は、上記の溶媒の他に γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、m-クレゾール、p-クロロフェノールを少量、例えばリンス液の40重量%以下、好ましくは20重量%以下含有することができる。

サンでリンスした後、温度170℃で30分間乾燥しレジストパターンを形成した。

その結果、ラインアンドスペース100μmの鮮明なレジストパターンが得られ、解像度が高いことが判明した。このレジストパターンにはピンホールがなく、また顕微鏡で観察したところパターンエッジもシャープであった。

このレジストパターンを200℃で1時間加熱したが、レジストパターンに変化は認められなかった。

また、別のガラス基板状に本実施例の感放射線性樹脂組成物の溶液を前記と同様に塗布、乾燥し、全面に放射線を照射し、200℃で1時間の加熱を行ったポリイミド硬化膜をクロスカットテスト（ナイフでクロスカットした後、市販のテープを密着した後、はがして被膜のはがれを調べる）をしたところ、全くはがれなかった。また、ポリイミド硬化膜はジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなど殆ど全ての有機溶媒に不溶であり、本発明の感放射線性樹脂

組成物から形成されたレジストパターンは密着性、耐溶剤性および耐熱性に優れていた。

実施例2

実施例1で得られた感放射線性樹脂組成物のN、N-ジメチルホルムアミド溶液を、実施例1と同様にして、アルミニウム基板上に乾燥膜厚0.8μmにて塗布して評価したところ、実施例1と同様に100μmの解像度を有するレジストパターンが得られ、またこのレジストパターンは、実施例1と同様に密着性、耐溶剤性および耐熱性に優れていた。

実施例3

実施例1で得られた感放射線性樹脂組成物のN、N-ジメチルホルムアミド溶液を用い、ガラス基板の代わりにアルミニウム基板を用いた以外は実施例1と同様にして評価したところ、実施例1と同様に100μmの解像度を有するレジストパターンが得られ、またこのレジストパターンは実施例1と同様に密着性、耐溶剤性および耐熱性に優れていた。

実施例4

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.4g, 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25.0gをメタクレゾール200mlに溶解させた。次に、触媒としてトリエチルアミン4gを加え、180-190℃の温度で8時間反応させた。この反応溶液の温度を室温に戻した後、3ℓのメタノール中へ反応溶液をゆっくりと注ぎ、ポリマーを沈澱させた。沈澱したポリマーをメタノールで十分に洗浄し、1mmHgの減圧下80℃で真空乾燥した。

得られたポリマーのIRスペクトルを測定したところ、 1710 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} および 1370 cm^{-1} にイミドカルボニル基に基づく吸収がみられ、カルボキシル基による吸収が認められなかったためポリイミドが生成していること、さらにはそのイミド化率は98%以上であることがわかった。

なお、イミド化率は実施例1と同様にして求めた。

得られたポリイミド($\eta_{sp}/c = 0.962\text{ dl/g}$, $C = 1\text{ g/100 ml}$ 、ジメチルホルムアミド中、温度30℃)のジメチルホルムアミド溶液（ポリイミド濃度10重量%）にポリイミド100重量部に対して5重量部の2, 6-ジ(4'-アキドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンを添加し溶解させて感放射線性樹脂組成物の溶液を調製した。

この溶液を用い、実施例1と同様にしてガラス基板上で評価したところラインアンドスペース6.0μmの鮮明なレジストパターンが得られ、このレジストパターンにはピンホールがなく、また顕微鏡で観測したところパターンエッジもシャープであることが判明した。

このレジストパターンを200℃で1時間加熱したがレジストパターンに変化は認められなかった。

また、別のガラス基板状の本実施例の感放射線性樹脂組成物の溶液を前記と同様に塗布、乾燥し、全面に放射線を照射し、200℃で1時間の加熱を行ったポリイミド硬化膜をクロスカットテストし

たところ、全くはがれなかった。またジメチルホルアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどほとんど全ての有機溶媒に不溶性であり、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られたレジストパターンは実施例1と同様に密着性、耐溶剤性および耐熱性に優れていた。

(発明の効果)

本発明の感放射線性樹脂組成物においては、放射線を照射するだけで耐熱性、耐溶剤性に優れたポリイミド硬化膜を形成することができる。また、本発明の感放射線性樹脂組成物はポリイミドと芳香族ビスアジド化合物とから実質的になるため、レジストとして使用した場合、得られるポリイミド硬化膜は解像度、残膜率、プロファイルなどに優れるため、プリント回路基板状レジスト、ソルダー用レジスト、金属板エッチング用レジストなどとして好適に使用できる。また、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られる硬化膜は実質的にポリイミドのみからなるため、ポリイミド本来の優れた耐熱性を保有している。さらには、本発明

の感放射線性樹脂組成物はポリイミド前駆体としてのポリアミック酸を含まないため保存安定性に優れているなど様々な利点を有している。このため、レジスト以外にジャンクション保護膜、アルファ線シールド膜、多層配線絶縁膜、層間絶縁膜などの保護膜および絶縁膜、液晶配向膜、光硬化性耐熱エナメルなどの塗料、光硬化性耐熱性接着などに用いることができる。

代理人 弁理士 中居雄三